



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>G21C 3/07</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/50854</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 7 octobre 1999 (07.10.99)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/00737 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 30 mars 1999 (30.03.99)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/03970 31 mars 1998 (31.03.98) FR  <b>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> FRAM-ATOME [FR/FR]; Tour Framatome, 1, place de la Coupole, F-92400 Courbevoie (FR). COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES [FR/FR]; 2, rue Paul Dautier, F-78140 Vélizy-Villacoublay (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> MARDON, Jean-Paul [FR/FR]; 27A, rue André Lassagne, F-69300 Caluire (FR). SENEVAT, Jean [FR/FR]; 11, avenue Bertie, F-44250 Saint Brevin les Pins (FR). CHARQUET, Daniel [FR/FR]; Cezus, Centre de Recherche d'Ugine, F-73400 Ugine Cedex (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> FORT, Jacques; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> CN, JP, KR, RU, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> ALLOY AND TUBE FOR NUCLEAR FUEL ASSEMBLY AND METHOD FOR MAKING SAME  <b>(54) Titre:</b> ALLIAGE ET TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL TUBE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method for making tubes designed for a nuclear fuel pencil case or guide tube which consists in forming a bar in a zirconium based alloy containing equally 0.3 to 0.25 wt. % of the total iron, of chromium or vanadium, 0.8 to 1.3 wt. % of niobium, less than 2000 ppm of tin, 500 to 2000 ppm of oxygen, less than 100 ppm of carbon, 5 to 30 ppm of sulphur and less than 50 ppm of silicon. The bar is soaked in water after being heated at a temperature between 1000 °C and 1200 °C. A blank is spun after being heated at a temperature between 600 °C and 800 °C. The blank is cold-rolled, in at least three of four passes, to obtain a tube with intermediate heat treatments between 560 °C and 620 °C and a final heat treatment is carried out between 560 °C and 620 °C in inert atmosphere or under vacuum.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Pour fabriquer des tubes destinés à une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide, on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également en poids, 0,03 à 0,25 % au total de fer d'une part, de chrome ou de vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3 % en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 30 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium. On trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000 °C et 1200 °C. On file une ébauche après chauffage de 600 °C à 800 °C. On lamine l'ébauche à froid, en au moins quatre passes, pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560 °C et 620 °C et on effectue un traitement thermique final entre 560 °C et 620 °C, en atmosphère inerte ou sous vide.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

ALLIAGE ET TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE  
ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL TUBE

La présente invention concerne les tubes en alliage à  
5 base de zirconium destinés à constituer la totalité ou la  
partie externe de la gaine d'un crayon de combustible  
nucléaire ou un tube guide, ainsi que les alliages pour  
constituer de tels tubes. Elle trouve une application  
particulièrement importante, bien que non exclusive, dans  
10 le domaine de la fabrication de tubes de gainage pour les  
crayons de combustible destinés à ceux des réacteurs à eau  
légère et notamment à eau sous pression dans lesquels les  
risques de corrosion sont particulièrement élevés, par  
suite d'une teneur forte en lithium et/ou de risques  
15 d'ébullition.

On a déjà proposé (FR A-2 729 000 ou EP 720 177) un  
procédé de fabrication de tubes permettant d'obtenir une  
bonne résistance à la corrosion et une tenue au fluage  
satisfaisante, en partant d'un lingot en alliage à base de  
20 zirconium contenant également 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à  
1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène,  
moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de  
silicium.

La présente invention vise notamment à obtenir un  
25 alliage et un procédé permettant de fabriquer des tubes  
résistant encore davantage à la corrosion et dont la  
composition n'est pas de nature à gêner les étapes de  
laminage au cours de la fabrication.

Dans ce but, l'invention propose notamment un alliage à  
30 base de zirconium contenant également, en poids, en dehors  
des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de fer  
d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe  
constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8  
à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000  
35 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm  
de soufre et moins de 50 pm de silicium, le rapport entre

la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou en vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30.

Un tel alliage, lorsqu'il est à faible teneur de fer, de chrome, de vanadium et d'étain, est également utilisable pour constituer des plaquettes de grille d'assemblage combustible nucléaire.

L'invention propose également un tube de gainage de crayon de combustible nucléaire ou un tube de guidage pour assemblage de combustible en alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25 % au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3 % en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium, à l'état recristallisé, dont le fer est en majeure partie au moins sous la forme  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  ou  $Zr(Nb, Fe, V)_2$ .

L'invention propose également un procédé de fabrication suivant lequel :

- on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8 à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium, le rapport entre la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou en vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30,

- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

- on file une ébauche après chauffage à une température entre 600°C et 800°C ;

- on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermi-

ques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

- on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

5 Le traitement thermique final amène le tube à l'état recristallisé sans modification de la nature des phases.

Une teneur en oxygène comprise entre 1000 et 1600 ppm est particulièrement avantageuse. Elle peut être ajustée par addition délibérée et contrôlée de zircone avant  
10 coulée.

Le plus souvent, on utilisera un alliage sans vanadium. Cependant le vanadium peut remplacer le chrome partiellement, ou même totalement pour un rapport Fe/Cr élevé.

La présence de fer à une teneur dépassant 75 ppm et de  
15 chrome et/ou vanadium à une teneur supérieure à 5 ppm conduit, dans les alliages à environ 1% de Nb, jusqu'à des teneurs en fer ne dépassant pas 0,20 %, à des composés inter-métalliques de type  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  ou  $Zr(Nb, Fe, V)_2$ .  
Le chrome est toujours présent pour constituer de tels  
20 composés dès que sa teneur dans l'alliage dépasse 5 ppm. L'existence du composé inter-métallique diminue la quantité de précipités de niobium en phase  $\beta$  et diminue également la teneur en niobium de la solution solide.

Les composés inter-métalliques ci-dessus, qui consti-  
25 tuent une phase de Laves, précipitent sous forme très fine, avec une taille comprise entre 100 et 200 nanomètres. Ils se substituent aux précipités de phase  $\beta$  niobium. Ils améliorent considérablement la tenue en milieu lithié, sans influencer sensiblement la résistance à la corrosion  
30 uniforme à une température de 400°C, représentative de celle qui règne dans des réacteurs.

Il est préférable de ne pas dépasser une teneur totale Fe+(Cr et/ou V) de 2500 ppm (c'est à dire 0,25% en poids),

bien que des teneurs plus élevées restent bénéfiques du point de vue de la tenue en corrosion en milieu lithié. La raison en est qu'il apparaît alors, en plus de la phase de Laves, un précipité de type  $(Zr, Nb)_4Fe_2$  dont le diamètre  
5 peut atteindre  $1\mu m$  et qui est néfaste du point de vue de la laminabilité. Une teneur maximale de 0,20% constitue un compromis proche de l'optimum entre la corrosion en milieu lithié et la laminabilité.

La présence de chrome dans les précipités inter-  
10 métalliques de type  $Zr (Nb, Fe, Cr)_2$  n'a pas d'influence marquée sur la corrosion à  $400^\circ C$  jusqu'à un rapport Fe/Cr d'environ 30, car dans ce domaine il y a simplement substitution du chrome au fer dans les précipités inter-  
15 métalliques au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en chrome. On peut limiter la teneur en Fe à 0,20% pour éviter que le fer excédentaire ne fasse apparaître une teneur trop élevée en phase  $(Zr, Nb)_4Fe_2$ . Une tenue  
améliorée à la corrosion à  $400^\circ C$  est obtenue lorsque le rapport  $Fe/(Cr+V)$  dépasse 0,5 et la somme  $Fe+Cr+V$  est d'au  
20 moins 0,03%.

Le tableau I ci-dessous montre l'effet de la teneur en fer sur le comportement à la corrosion d'un échantillon d'alliage de zirconium à 1% de niobium pour différentes  
25 teneurs en fer :

TABLEAU I

Fe ppm	Gain de masse (mg/dm <sup>2</sup> )	
	eau lithiée à 70 ppm Li	phase vapeur
	360°C - 28 jours (avec préfilmage)	400°C - 262 jours
120	2070	240
1480	1670	250
2920	315	240
4300	25	270

5 Les teneurs en C, Si, S, O<sub>2</sub> et Sn étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut ; elles étaient inférieures à 300 ppm pour l'étain.

10 Le pré-filmage est constitué par une opération destinée à accélérer la réponse et la sélectivité du test de corrosion. cette opération permet de déterminer plus rapidement l'effet d'additifs sur la corrosion.

15 L'échantillon avait été fabriqué par des opérations thermo-métallurgiques comparables à celles données plus haut, c'est à dire en ne dépassant pas une température de 620°C.

20 L'influence du rapport Fe/Cr dans les précipités apparaît sur le tableau 2 ci-après, qui donne la prise de poids d'échantillons d'alliage après maintien de 200 jours dans la vapeur à une température de 400°C. On constate que la variation en fonction de Fe/Cr est relativement faible.

TABLEAU II

Fe/Cr dans les précipités	Prise de poids en mg/dm <sup>2</sup>
0,5	100
1	110
2	120
5	110
30	100

Des essais complémentaires ont montré que des résultats similaires sont obtenus en remplaçant le chrome par le vanadium. Les teneurs en chrome ou en vanadium sont choisies suffisamment faibles pour ne pas soulever de difficultés majeures lors des traitements métallurgiques et notamment des laminages.

A l'heure actuelle, la teneur en lithium de l'eau des réacteurs à eau sous pression ne dépasse pas quelques ppm. Il est dans ce cas avantageux de maintenir la teneur en étain à moins de 300 ppm. Une teneur plus élevée a un effet légèrement défavorable sur la tenue à la corrosion uniforme, dans la vapeur d'eau vers 415°C (alors que son effet sur la corrosion nodulaire dans la vapeur à 500°C est négligeable).

En revanche, l'addition d'étain à une teneur comprise entre 300 et 2000 ppm, et notamment entre 1000 et 1500 ppm, réduit notablement la corrosion en milieu aqueux aux teneurs élevées en lithium envisagées à l'heure actuelle pour la conduite des réacteurs. Au-delà de 1500 ppm, la tenue en milieu lithié ne s'améliore que faiblement par augmentation de la teneur en étain, de sorte qu'il sera rarement intéressant de dépasser une valeur de 1500 ppm d'étain.



Les effets ci-dessus apparaissent sur le tableau III ci-après :

Tableau III - Corrosion en autoclave

Teneurs visées en étain %	Gain de masse (mg/dm <sup>2</sup> )		
	Vapeur 1 jour à 500°C	Vapeur 105 jours à 415°C	gain de masse dans l'eau à 70 ppm de lithium au bout de 28 jours à 360°C, avec préchauffage en vapeur
0,00	37	135	2560
0,05	43	141	2270
0,10	43	155	1200
0,15	42	165	580
0,25	44	173	280

5

Les essais du tableau III, ayant pour but de chercher l'influence de l'étain, ont porté sur un alliage à 1 % Nb, le fer, le chrome et le vanadium n'étant présents qu'à l'état d'impuretés. Ils montrent un effet favorable inattendu de l'étain en milieu lithié sans dégradation rédhibitoire en matière de corrosion en phase vapeur.

Les teneurs en C, Si, S, O<sub>2</sub> et Sn étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut.

## REVENDICATIONS

1. Alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium.

2. Tube de gainage de crayon de combustible nucléaire ou tube de guidage pour assemblage de combustible nucléaire, en alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium, à l'état recristallisé, dont le fer est en majeure partie au moins sous la forme  $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$  ou  $Zr(Nb, Fe, V)_2$  et dont les composés intermétalliques ont une taille ne dépassant pas 200 nm.

3. Tube selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 1000 et 1600 ppm.

4. Tube selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la teneur en étain est inférieure à 300 ppm.

5. Tube selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la teneur en étain est comprise entre 300 et 1500 ppm.

6. Feuillard en alliage conforme à la revendication 1.

7. Procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'un tube de gainage de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, caractérisé en ce que on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, 0,03 à 0,25% au total

de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium ;

- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

- on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ;

10 - on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

- on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant  
15 effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'alliage contient au plus 0,20% de fer.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport Fe/(Cr+V) est compris entre 0,5 et 30 en  
20 poids.

10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport Fe/(Cr+V) est d'au moins 0,5 et la teneur en Fe+Cr+V est d'au moins 0,03 %.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7  
25 à 10, caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 1000 et 1600 ppm.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G21C3/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 049 431 A (HAGEL WILLIAM C ET AL) 20 September 1977 see the whole document ---	1-10
A	FR 2 723 965 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 1 March 1996 see claims 1-16 ---	1-10
A	EP 0 552 098 A (FRAMATOME SA ;COGEMA (FR); ZIRCOTUBE (FR)) 21 July 1993 see claims 1-12 ---	1-10
A	FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 July 1989 see the whole document ---	1-10
A	DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 August 1989 see claims 1-5 ---	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 1999

Date of mailing of the international search report

05/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/99/00737

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 576 322 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 25 July 1986 see claims 1-6; figure 1 ----	1-10
A	WO 95 18874 A (ASEA ATOM AB ;RUDLING PETER (SE)) 13 July 1995 see claims 1-6 ----	1-10
A	EP 0 720 177 A (ZIRCOTUBE ;COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR)) 3 July 1996 cited in the application see the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00737

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4049431	A	20-09-1977	CA 1068132 A	18-12-1979
			DE 2744105 A	06-04-1978
			FR 2366373 A	28-04-1978
			GB 1558936 A	09-01-1980
			JP 1288652 C	14-11-1985
			JP 53043614 A	19-04-1978
			JP 60013061 B	04-04-1985
			SE 421536 B	04-01-1982
			SE 7709685 A	31-03-1978
FR 2723965	A	01-03-1996	US 5674330 A	07-10-1997
EP 0552098	A	21-07-1993	FR 2686445 A	23-07-1993
			CN 1075815 A	01-09-1993
			CZ 281896 B	12-03-1997
			DE 9321427 U	08-01-1998
			DE 69304555 D	17-10-1996
			DE 69304555 T	27-02-1997
			ES 2092240 T	16-11-1996
			FI 930181 A	18-07-1993
			HU 64431 A	28-12-1993
			JP 6194473 A	15-07-1994
			SK 17393 A	09-09-1993
			US 5373541 A	13-12-1994
			ZA 9300265 A	15-07-1994
FR 2626291	A	28-07-1989	US 5017336 A	21-05-1991
			JP 2004937 A	09-01-1990
			JP 2687538 B	08-12-1997
DE 3805124	A	31-08-1989	US 4938920 A	03-07-1990
FR 2576322	A	25-07-1986	US 4649023 A	10-03-1987
			JP 2575644 B	29-01-1997
			JP 61170552 A	01-08-1986
WO 9518874	A	13-07-1995	AU 1429195 A	01-08-1995
EP 0720177	A	03-07-1996	FR 2729000 A	05-07-1996
			CN 1135534 A	13-11-1996
			DE 29521748 U	10-06-1998
			DE 69502081 D	20-05-1998
			DE 69502081 T	06-08-1998
			ES 2114284 T	16-05-1998
			JP 8239740 A	17-09-1996
			US 5648995 A	15-07-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C nde internationale No  
PCT/R 9/00737

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 G21C3/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 049 431 A (HAGEL WILLIAM C ET AL) 20 septembre 1977 voir le document en entier ---	1-10
A	FR 2 723 965 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 1 mars 1996 voir revendications 1-16 ---	1-10
A	EP 0 552 098 A (FRAMATOME SA ; COGEMA (FR); ZIRCOTUBE (FR)) 21 juillet 1993 voir revendications 1-12 ---	1-10
A	FR 2 626 291 A (MITSUBISHI METAL CORP) 28 juillet 1989 voir le document en entier ---	1-10
A	DE 38 05 124 A (SIEMENS AG) 31 août 1989 voir revendications 1-5 ---	1-10
-/--		



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deroubaix, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C n de internationale No

PCT/FR 99/00737

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 576 322 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 25 juillet 1986 voir revendications 1-6; figure 1 ----	1-10
A	WO 95 18874 A (ASEA ATOM AB ;RUDLING PETER (SE)) 13 juillet 1995 voir revendications 1-6 ----	1-10
A	EP 0 720 177 A (ZIRCOTUBE ;COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR)) 3 juillet 1996 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-10



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

C. nde internationale No

PCT/99/00737

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4049431 A	20-09-1977	CA 1068132 A DE 2744105 A FR 2366373 A GB 1558936 A JP 1288652 C JP 53043614 A JP 60013061 B SE 421536 B SE 7709685 A	18-12-1979 06-04-1978 28-04-1978 09-01-1980 14-11-1985 19-04-1978 04-04-1985 04-01-1982 31-03-1978
FR 2723965 A	01-03-1996	US 5674330 A	07-10-1997
EP 0552098 A	21-07-1993	FR 2686445 A CN 1075815 A CZ 281896 B DE 9321427 U DE 69304555 D DE 69304555 T ES 2092240 T FI 930181 A HU 64431 A JP 6194473 A SK 17393 A US 5373541 A ZA 9300265 A	23-07-1993 01-09-1993 12-03-1997 08-01-1998 17-10-1996 27-02-1997 16-11-1996 18-07-1993 28-12-1993 15-07-1994 09-09-1993 13-12-1994 15-07-1994
FR 2626291 A	28-07-1989	US 5017336 A JP 2004937 A JP 2687538 B	21-05-1991 09-01-1990 08-12-1997
DE 3805124 A	31-08-1989	US 4938920 A	03-07-1990
FR 2576322 A	25-07-1986	US 4649023 A JP 2575644 B JP 61170552 A	10-03-1987 29-01-1997 01-08-1986
WO 9518874 A	13-07-1995	AU 1429195 A	01-08-1995
EP 0720177 A	03-07-1996	FR 2729000 A CN 1135534 A DE 29521748 U DE 69502081 D DE 69502081 T ES 2114284 T JP 8239740 A US 5648995 A	05-07-1996 13-11-1996 10-06-1998 20-05-1998 06-08-1998 16-05-1998 17-09-1996 15-07-1997

